

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 1 6 9 4 1

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 5 月 14 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01G 19/00		A 7202-4G		
C03C 17/25		A 7003-4G		
C23C 18/12				
H01B 5/14		A 7244-5G		
13/00	503	B 7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 8 4 4 5 7  
(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 10 月 30 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 2 1  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
(72) 発明者 服部 章良  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内  
(72) 発明者 吉田 昭彦  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内  
(72) 発明者 西野 教  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 松田 正道

(54) 【発明の名称】 透明導電膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 安価に低抵抗で高透過率の透明導電膜を安定して形成できる透明導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 少なくとも無機インジウム化合物と、酸素含有率が 22at% 以上の有機スズ化合物と、インジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物を含む透明導電膜形成用組成物を、基板に塗布・乾燥した後、還元雰囲気中で、400 度以上の温度で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも無機インジウム化合物と、酸素含有率が 22at% 以上の有機スズ化合物と、インジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物を含む透明導電膜形成用組成物を、基板に塗布・乾燥した後、還元雰囲気中で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 2】無機インジウム化合物が、硝酸インジウムまたは硫酸インジウムであることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 3】有機スズ化合物が、カルボン酸塩またはジカルボン酸塩であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 4】配位可能な有機化合物が、 $\beta$ -ジケトン類、 $\alpha$ -または $\beta$ -ケトン酸類、前記ケトン酸類のエステル類、 $\alpha$ -または $\beta$ -アミノアルコール類からなる群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 5】還元雰囲気中で焼成する際、400 度以上の温度で行うことを特徴とする請求項 1 の透明導電膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス、セラミックス等の基板上に、透明導電膜の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子、エレクトロルミネッセンス (EL) 表示素子などの表示素子類の電極や、自動車、航空機、建築物などの窓ガラスの防曇または氷結防止のための発熱抵抗体において、可視光に対して高透過性を有する電極材料が使用されている。

【0003】このような透明導電性材料として、酸化スズ・酸化アンチモン系 (ATO) や酸化インジウム・酸化スズ系 (ITO) などが知られており、これらの金属酸化物はガラスまたはセラミック基板上に容易に被膜を形成し、透明導電膜とすることができる。

【0004】透明導電膜の形成方法としては、次の方法が知られている。

- (1) 真空蒸着法
- (2) スパッタリング法
- (3) CVD 法
- (4) 塗布法

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の (1)、(2)、(3) の方法は、装置が複雑かつ高価で、コストと量産性に問題がある。また、(4) の方法は、上記の (1)、(2)、(3) の方法の問題点を解決する可能性を有しているものの、実用に耐えうる膜を形成することが困難であった。

【0006】例えば、硝酸インジウム、塩化インジウム、塩化第 2 スズ等の無機化合物の有機溶液を使用した場合は、形成された膜に白濁を生じたり、得られた膜の機械的強度が不足で容易に傷がつく等の課題がある。また、有機酸インジウム、インジウムやスズの有機錯体を使用する方法も提案されているが、これらの方法の原料のインジウム化合物やスズ化合物は熱分解性に乏しく、熱分解時に酸素が必要であり、(1)、(2)、(3) の真空プロセスに比べて、ITO 中の酸素欠陥量が少なくなるために、低抵抗の膜が得られない等の課題がある。

【0007】本発明は、従来のこのような課題を考慮し、安価に低抵抗で高透過率の透明導電膜を安定して形成できる透明導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも無機インジウム化合物と、酸素含有率が 22at% 以上の有機スズ化合物と、インジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物を含む透明導電膜形成用組成物を、基板に塗布・乾燥した後、還元雰囲気中で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法である。

## 【0009】

【作用】本発明は、少なくとも無機インジウム化合物と、酸素含有率が 22at% 以上の有機スズ化合物と、インジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物を含む透明導電膜形成用組成物を用いるために、基板に塗布・乾燥した後、還元雰囲気中で焼成しても、いずれとも配位可能な有機化合物は熱分解する前に気化し、無機インジウム化合物と有機スズ化合物は、それぞれがもつ酸素で熱分解することが可能であり、また従来の酸素中の焼成に比べて、酸素欠陥量が増加し、得られる膜の低抵抗化が可能となる。

## 【0010】

【実施例】以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0011】本発明の透明導電膜形成用組成物は以下のようにして合成される。

【0012】まず最初に、無機インジウム化合物をインジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物と混合する。ここで、前記無機インジウム化合物は、インジウムやスズと配位可能な有機化合物と、置換できるような配位子を持つものであればよい。例えば、硝酸インジウム、硫酸インジウムが挙げられ、さらに結晶水を有しているものが好ましい。また、インジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物は、インジウムとスズに 1 部配位して、それらの中間化合物の形成を助け、有機溶剤に対する溶解性をもたせるために必要であり、例えば、 $\beta$ -ジケトン類、 $\alpha$ -または $\beta$ -ケトン酸類、前記ケトン酸類のエステル類、 $\alpha$ -または $\beta$ -アミノアルコール類が挙げられる。

【0013】次に、前記溶液に有機溶剤と有機スズ化合

物を加え、それらの有機溶液を加熱処理する。ここで、前記有機スズ化合物としては、空気中では比較的安定であるが、加熱処理により容易に加水分解し易いものであればよい。例えば、カルボン酸スズやジカルボン酸スズが挙げられ、炭素数が小さい、ギ酸スズ、酢酸スズ、シュウ酸スズが好ましい。また、前記有機溶剤としては、本発明で用いる有機化合物や無機化合物を溶解するものであればよい。例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、ジエチルケトン等のケトン類、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のエーテル類、テトラヒドロフラン等が挙げられる。さらに、加熱処理の温度としては、無機インジウム化合物と有機スズ化合物と、それらと配位可能な有機化合物とからなる有機溶液の還流温度もしくは還流温度付近が好ましい。

【0014】このようにして、得られた透明導電膜形成用組成物を基板に塗布・乾燥した後、還元雰囲気中で焼成して、透明導電膜を形成する。ここで、透明導電膜形成用組成物の塗布には、スクリーン印刷法、ロールコート法、ディップコート法、スピンコート法等を用いることができるが、ディップコート法、スピンコート法が好ましい。また、焼成温度としては、透明導電膜形成用組成物が分解する温度以上で、かつ基板の変形温度以下であればよく、400～700℃が好ましい。

【0015】以下、さらに具体的な実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0016】（実施例1）1 lの三角フラスコに、45 gの硝酸インジウム（化1）を秤量し、50 gのアセチルアセトンを加えて、室温で混合・溶解させた。その溶液に、5.4 g【（数1）で10wt%】のシュウ酸第1スズ（化2）【酸素含有率57at%】とアセトンを加えて還流した。その還流後の溶液を室温付近まで冷却して、透明導電膜形成用組成物を合成した。その透明導電膜形成用組成物に、シリカ（化3）コート並ガラス基板を60cm/minの引き上げ速度でディップコートした。その基板を5分間室温で放置し、100℃で5分間乾燥した後、窒素雰囲気中、500℃で1時間焼成した。

【0017】

【化1】 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

【0018】

【数1】 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}) \times 100$

【0019】

【化2】 $\text{SnC}_2\text{O}_4$

【0020】

【化3】 $\text{SiO}_2$

（実施例2）無機インジウム化合物として、硫酸インジウム（化4）を、有機スズ化合物として、シュウ酸第1スズ（化2）を用い、（数1）で10wt%となるようにした。他は実施例1に同じ。

【0021】

【化4】 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

（実施例3）有機スズ化合物として、グルタル酸第1スズ（化5）【酸素含有率25at%】を用い、（数1）で10wt%となるようにした。他は実施例1に同じ。

【0022】

【化5】 $\text{SnC}_5\text{H}_8\text{O}_4$

（実施例4）インジウムとスズのいずれとも配位可能な有機化合物として、2-アミノアルコール（化6）を用いた。他は実施例1に同じ。

【0023】

【化6】 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$

（実施例5）雰囲気ガスとして、アルゴンを用いた。他は実施例1に同じ。

【0024】（比較例1）1 lの三角フラスコに、45 gの硝酸インジウム（化1）と5.4 g【（数1）で10wt%

%】の塩化第2スズ（化7）とアセトンを加えて、攪拌・混合し、透明導電膜形成用組成物を合成した。その透明導電膜形成用組成物に、シリカ（化3）コート並ガラス基板を60cm/minの引き上げ速度でディップコートした。その基板を5分間室温で放置し、100℃で5分間乾燥した後、500℃で1時間焼成した。

【0025】

【化7】 $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

（比較例2）有機スズ化合物として、アジピン酸第1スズ（化8）【酸素含有率21at%】を用い、（数1）で10wt%となるようにした。他は実施例1に同じ。

【0026】

【化8】 $\text{SnC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$

表1に実施例1～5、比較例1、2の結果を示す。

【0027】

【表1】

10

20

30

40

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )	透過率(%) at 550nm	密着性	表面硬度
実施例 1	0.06	250	85	良好	良好
実施例 2	0.06	260	85	良好	良好
実施例 3	0.06	270	85	良好	良好
実施例 4	0.07	210	84	良好	良好
実施例 5	0.06	250	85	良好	良好
比較例 1	0.06	4000	白濁	不良	不良
比較例 2	0.06	1000	78	良好	不良

【0028】なお、本発明の透明導電膜の製造方法を用いることにより、導電性と可視領域における透過性に優れた透明導電膜を容易にかつ安価に得ることができるので、表示素子や発熱抵抗体等の透明電極等の製造に適するものである。

【0029】

【発明の効果】以上述べたところから明らかなように本発明は、安価に低抵抗で高透過率の透明導電膜を安定して形成できるという長所を有する。